



Sintesis dan Karakteristik CeNi₅ dari Oksida Logam Tanah Jarang dengan Metode *Solid State*

Ade Utami Hapsari^{1*}, Jarot Raharjo², Damisih³, dan Wahyudin⁴

^{1*,2,3,4}Pusat Teknologi Material, Gedung 224, Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang Selatan

*E-mail: ade.utami@bppt.go.id

Abstract

RENi₅ (RE = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Mm, etc) intermetallic compounds have been widely investigated as anode materials of Ni-MH batteries because of the excellent properties such as attractive hydrogen storage, moderate plateau pressures, and easy activation. RENi₅-type compounds are commonly prepared by a complicated method, which involves several steps of melting, alloying, casting, annealing and making it into powders. This study aims to examine synthesis CeNi₅ by solid state reaction. Commercial product of rare-earth oxide (CeO₂) and nickel oxide (NiO) as the raw material were mixed to prepare CeNi₅ by mechanical milling. The powders were mechanically milled at 400 rpm for 4 hours using ball mill. To study the calcination behaviours, calcination temperature was varied of 850 °C and 1150 °C for 4 hours. The powders properties were characterized by XRD, SEM-EDX, and TGA. Non calcine powder shows no difference color with the raw oxide. It means there was an oxide in milling powder. The calcination temperature affect the electrode material and produced the difference color between powder with calcinations and without calcinations. This difference was caused by a phase change, decomposition of organic compounds, or may be due to oxidation. The oxidation process can also be seen from the increase in mass when conducted calcination on powder CeNi₅. Physical properties show that the higher calcination temperature the higher intensity phase of the CeNi₅. This means the higher calcination temperature made CeNi₅ more crystallize.

Keywords : cerium pentanickel (CeNi₅); cerium oxide (CeO₂); solid state; calcine; anode material characterization

Pendahuluan

Potensi logam tanah jarang banyak terdapat di Indonesia sebagai mineral ikutan, telah diidentifikasi berada pada mineral emas dan timah aluvial termasuk bauksit dan tembaga (D, Retno, 2014). Logam tanah jarang tersebut adalah Lantanum (La) dan Cerium (Ce) dimana merupakan unsur yang biasa digunakan sebagai material aktif pada elektrode negatif (anode) di sistem baterai NiMH. Baterai NiMH telah banyak digunakan karena kapasitas elektrokimia yang sangat baik. Prinsip kerja dari baterai NiMH adalah bagaimana mengubah hidrogen (H⁺) dalam sel baterai menjadi *metal hydride* yang akan terbentuk pada anode dalam rangkaian sel dengan katode *nickel oxide standard electrode* (Del, R.M, dkk, 2001). Serium nikel, CeNi₅, sering digunakan sebagai paduan penyimpanan hidrogen dalam baterai NiMH karena beberapa sifatnya seperti kapasitas elektrokimia besar, siklus hidup panjang, karakteristik *over-charge / discharge* yang baik, dan ramah lingkungan (Bingjian Zhao, dkk, 2010). Namun, aplikasinya dibatasi oleh biaya produksi yang tinggi.

Banyak upaya telah dilakukan untuk mengembangkan proses-proses baru dengan efisiensi produksi tinggi dan juga biaya rendah. Salah satu proses produksi yang memiliki biaya rendah adalah dengan proses *ball milling*. *Ball milling* merupakan proses yang paling mudah untuk mencampur dan membentuk material dengan komposisi tertentu. Selain itu, kelebihan dari proses *ball milling* adalah memudahkan proses *scale up* dari skala laboratorium ke industri. Namun, setelah proses *ball milling* sebaiknya dilakukan proses anil yang bertujuan untuk menghomogenisasi hasil *milling*, memperbaiki struktur *milling*, memperbaiki fasa, serta meningkatkan sifat bahan (Hu, Wei-Kang, dkk, 2013).

Penelitian ini dimaksudkan untuk menghasilkan material CeNi₅ yang dapat dimanfaatkan sebagai material *metal hydride* dan mengetahui proses yang tepat dalam pembuatannya. Diharapkan setelah diketahui proses yang tepat dan optimal dalam membentuk material CeNi₅, maka dapat dijadikan acuan untuk pembuatan material CeNi₅ berbasis bahan baku lokal.



Metode Penelitian

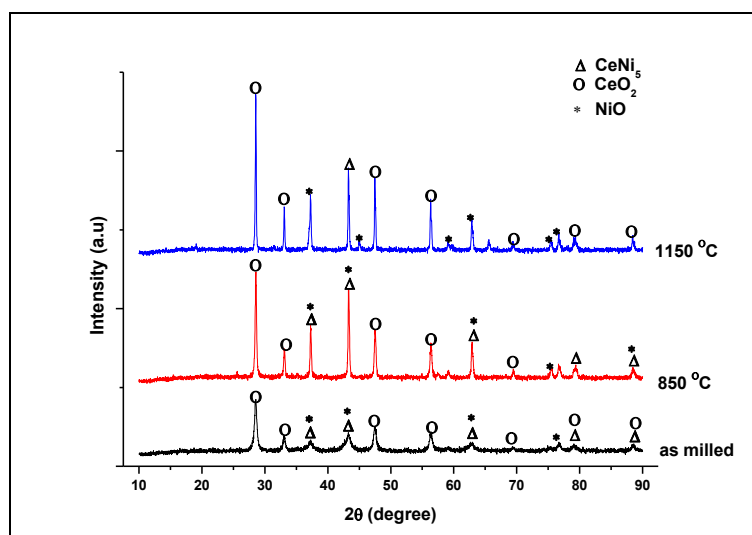
Dalam penelitian ini dilakukan proses *solid state* dengan *mechanical alloying* menggunakan *ball milling* untuk menghasilkan serbuk anode. Bahan yang digunakan adalah serbuk CeO_2 (Sigma Aldrich $\geq 99\%$) dan NiO (Sigma Aldrich 99,99%). Sebanyak 1,57 gram CeO_2 dan 3,42 gram NiO dimasukkan ke dalam alumina jar untuk kemudian dilakukan proses *wet milling* bersama larutan etanol sebanyak 15 ml selama 4 jam dengan kecepatan 400 rpm. Kemudian, sampel dikeringkan di dalam *dry furnace* dengan temperatur 70°C selama 18 jam. Sampel yang telah dikeringkan dilakukan proses kalsinasi pada temperatur 850°C dan 1150°C selama 4 jam dengan *heating rate* $5^\circ\text{C}/\text{menit}$.

Serbuk kemudian dikarakterisasi dengan menggunakan *X-ray Diffraction (XRD)*, *Scanning Electron Microscope (SEM)*, *Thermal Gravimetric Analysis (TGA)*, dan *Differential Scanning Calorimetry (DSC)* untuk melihat sifat fisis dari pembentukan serbuk *metal alloy*.

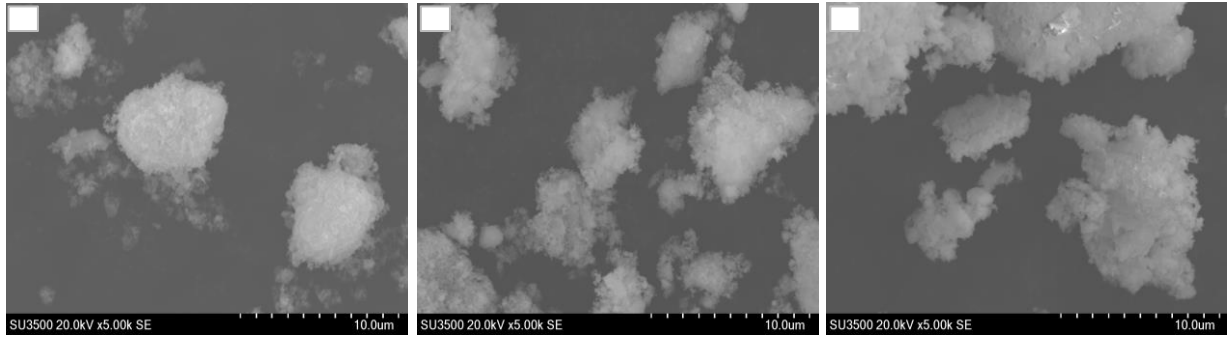
Hasil dan Pembahasan

Serbuk hasil proses *milling* dan kalsinasi memperlihatkan warna yang berbeda di tiap prosesnya. Serbuk material CeNi_5 tanpa kalsinasi berwarna hitam dan serbuk material CeNi_5 yang telah dilakukan kalsinasi menunjukkan warna berbeda dari sebelum proses kalsinasi. Pada kalsinasi 850°C serbuk berwarna hijau pudar, sedangkan pada kalsinasi 1150°C serbuk berwarna hijau cerah. Menurut Benedict,dkk (1981), perubahan warna ini menunjukkan adanya perubahan fasa, dekomposisi senyawa organik, atau mungkin karena terjadi oksidasi. Proses kalsinasi sama dengan memberi energi aktivasi pada atom penyusun bahan tersebut, sehingga dengan adanya energi aktivasi menyebabkan atom penyusun bahan akan bervibrasi kemudian melepaskan ikatannya dan bergerak ke posisi baru atau berpindah ke kisi lainnya, dimana semakin tinggi temperatur kalsinasi maka semakin banyak atom-atom yang mempunyai energi yang sama atau melebihi energi aktivasi untuk dapat tersebar dari posisinya dan bergerak menuju ke tempat-tempat kekosongan (*vacancy*). Perubahan fasa juga dapat disebabkan oleh perpindahan atom secara intertisi akibat pemberian temperatur kalsinasi.

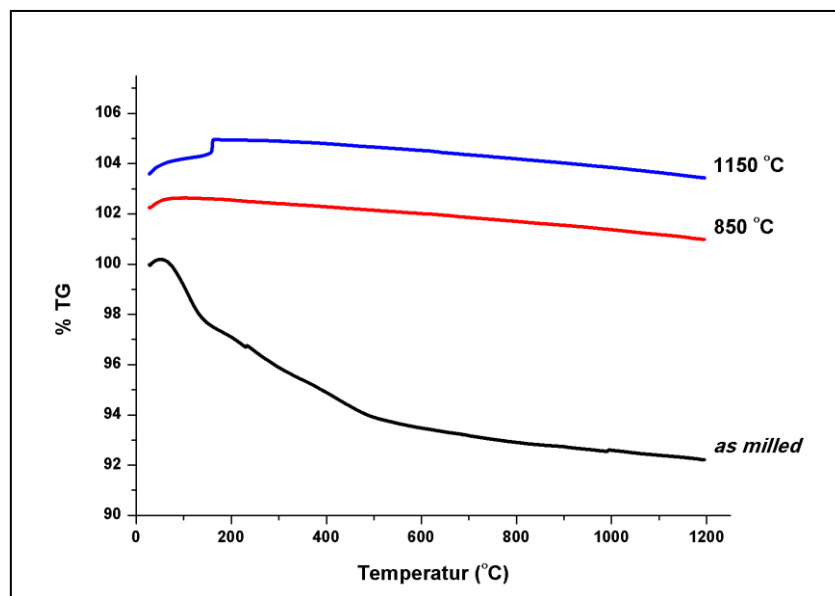
Serbuk hasil proses *milling* memperlihatkan adanya pembentukan fasa CeNi_5 yang terjadi setelah proses *milling* (*as milled*). Ketika serbuk *as milled* dilakukan kalsinasi pada temperatur 850°C , fasa CeNi_5 yang sudah mulai terbentuk, semakin bersifat kristalin dilihat dari intensitas pembentukan puncak fasa yang semakin tinggi. Tetapi, pembentukan fasa yang semakin kristalin ini juga diiringi dengan mulai meningkatnya fasa NiO yang mengindikasikan fasa CeNi_5 belum terbentuk sempurna dimana sebagian Ni mengalami oksidasi (terbentuk puncak NiO). Diharapkan pada temperatur kalsinasi yang lebih tinggi 1150°C , fasa CeNi_5 yang sudah terbentuk semakin kristalin dan homogen. Namun, dari grafik puncak XRD, terlihat adanya pembentukan fasa NiO dan CeO_2 yang lebih dominan ditandai dengan meningkatnya intensitas pada puncak NiO dan CeO_2 dibanding fasa CeNi_5 pada serbuk *as milled*. Terbentuknya fasa NiO kemungkinan disebabkan adanya sedikit kandungan oksigen di dalam lingkungan argon proses anil. Menurut Tadashi Shiotsuka, et al (1986), ketika CeNi_5 dilakukan proses pemanasan dan terdapat oksigen di dalam lingkungan, maka Ni berpotensi mulai teroksidasi pada temperatur $350 - 400^\circ\text{C}$. Peristiwa pembentukan fasa CeNi_5 diperlihatkan pada gambar 1.



Gambar 1. Karakteristik puncak XRD serbuk CeO_2 dan NiO setelah proses *milling* serta kalsinasi pada temperatur 850°C dan 1150°C



Gambar 2. Morfologi permukaan serbuk CeO_2 dan NiO setelah proses *milling* (a) serta kalsinasi pada temperatur 850 °C (b) dan 1150 °C (c).



Gambar 3. Karakteristik grafik TGA serbuk CeO_2 dan NiO setelah proses *milling* serta kalsinasi pada temperatur 850 °C dan 1150 °C

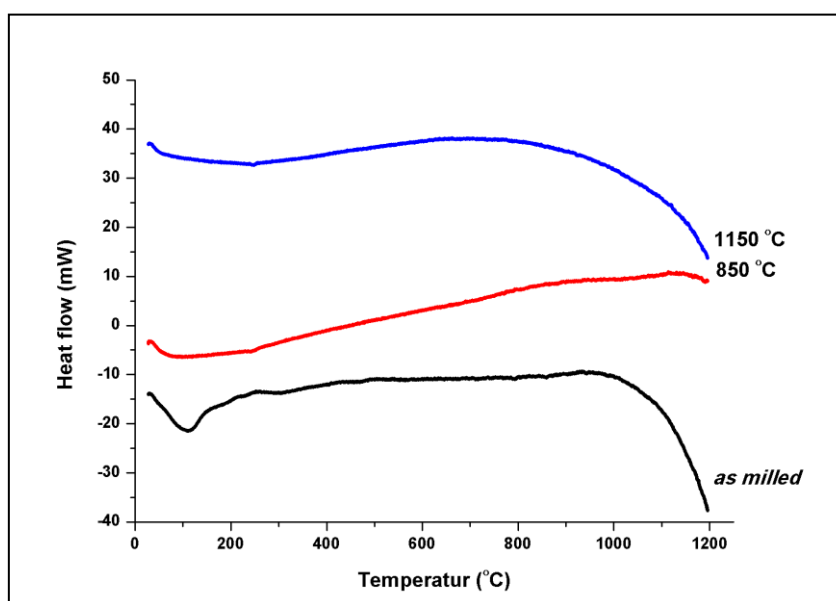
Serbuk hasil proses *milling* dan kalsinasi pada berbagai temperatur kemudian dilakukan pengamatan dengan SEM untuk melihat morfologinya. Dari hasil pengamatan SEM, meskipun tampilan warna berbeda, tetapi ketiga perlakuan serbuk memperlihatkan struktur morfologi yang hampir sama (gambar 2). Hanya pada temperatur kalsinasi yang tinggi 1150 °C terlihat permukaan serbuk lebih bergranul dibandingkan dengan yang lain. Hal ini menandakan adanya sebaran partikel yang menutupi permukaan yang diduga adalah oksida (Tadashi Shiotsuka, dkk, 1986). Terlihat ukuran serbuk memiliki ukuran sekitar 5 μm .

Pengujian TGA pada serbuk menginformasikan mengenai pengurangan massa yang terjadi pada sampel terhadap perubahan temperatur yang diberikan. Berdasarkan grafik pada Gambar 3, terdapat perbedaan antara CeNi_5 tanpa kalsinasi dengan CeNi_5 yang dikalsinasi dengan suhu 850 °C dan 1150 °C. Pada CeNi_5 tanpa kalsinasi, material hanya mengalami penurunan massa. Sedangkan pada CeNi_5 yang di kalsinasi baik pada suhu 850 °C maupun 1150 °C, material mengalami kenaikan massa di awal grafik. Kenaikan massa ini disebabkan adanya proses oksidasi saat proses kalsinasi. Pada temperatur di bawah 200 °C, material CeNi_5 sudah mulai berkurang massanya dan pada temperatur yang semakin tinggi, material semakin berkurang massanya. Sedangkan material CeNi_5 yang dilakukan kalsinasi 850 °C, saat temperatur sekitar 75 °C, material mengalami kenaikan massa. Kenaikan massa ini terjadi karena proses oksidasi, yaitu interaksi bahan dengan suasana pengoksidasi, dan absorpsi. Sedangkan dekomposisi material mulai terjadi pada temperatur 200 °C. Terdapat perbedaan antara grafik TGA pada CeNi_5 tanpa kalsinasi dengan CeNi_5 yang dikalsinasi dengan temperatur 850 °C. Saat dikalsinasi dengan temperatur 850 °C, pada temperatur 75 °C, material mengalami peningkatan massa, sedangkan pada kalsinasi dengan temperatur 1150 °C, material mengalami kenaikan massa saat dikenai temperatur sebesar 25 °C hingga 175 °C. Kenaikan massa ini terjadi karena proses oksidasi, yaitu interaksi bahan dengan suasana pengoksidasi, dan absorpsi. Material mulai mengalami penurunan massa saat temperatur sebesar 200 °C. Material terus mengalami penurunan massa hingga temperatur 1200 °C.

Pengujian DSC dimaksudkan untuk memberikan informasi mengenai peristiwa atau reaksi kimia yang terjadi pada sampel ketika temperatur meningkat. Dari hasil pengujian untuk ketiga perlakuan serbuk pada gambar 4, bahwa terdapat perbedaan antara CeNi_5 tanpa kalsinasi dengan CeNi_5 yang dikalsinasi dengan temperatur 850 °C dan 1150 °C. Hal ini dikarenakan terdapat perbedaan pada reaksi-reaksi yang terjadi pada material CeNi_5 . Bentuk puncak mengindikasikan terjadinya reaksi endotermik atau reaksi eksotermik. Reaksi endotermik merupakan reaksi yang membutuhkan energi dari luar yang ditunjukkan dengan adanya puncak yang mengarah ke bawah sedangkan reaksi eksotermik merupakan reaksi yang melepaskan energi oleh sistem yang ditunjukkan dengan adanya puncak yang mengarah ke atas (Joseph, B, dkk, 2011). Grafik DSC CeNi_5 tanpa kalsinasi terjadi reaksi endotermik saat temperatur sekitar 100°C, sedangkan pada temperatur 250 °C terjadi reaksi eksotermik. Pada temperatur di bawah 200 °C, material CeNi_5 mengalami *dehydration*, pada temperatur sekitar 250 °C, 500 °C dan 850 °C material CeNi_5 mengalami *glass transition*.

Grafik DSC CeNi_5 yang dikalsinasi dengan temperatur 850 °C, menunjukan material mengalami reaksi endotermik pada temperatur di bawah 50 °C. Lalu terjadi glass transition pada temperatur sekitar 250 °C, dan terjadi cross linking pada temperatur sekitar 1150 °C. Sedangkan CeNi_5 yang dikalsinasi dengan temperatur 1150 °C, menunjukan temperatur sekitar 30 °C, material mengalami reaksi endotermik. Sedangkan pada temperatur sekitar 250 °C, material CeNi_5 mengalami *glass transition*.

Dari semua pengujian yang telah dilakukan mengindikasikan bahwa proses *milling* dapat membentuk fasa CeNi_5 . Hanya saja pada proses kalsinasi dimana diharapkan membuat fasa CeNi_5 menjadi lebih stabil, homogen, dan kristalin kurang optimal. Hal ini terlihat dari terbentuknya fasa oksida (perubahan warna serbuk dan permukaan lebih bergranul), terdapat kenaikan massa serta reaksi endotermik yang kemudian terjadi *glass transition* sebelum akhirnya terbentuk fasa oksida yang stabil yang didukung dengan terbentuknya puncak NiO dan CeO_2 .



Gambar 4. Karakteristik grafik DSC serbuk CeO_2 dan NiO setelah proses *milling* serta kalsinasi pada temperatur 850 °C dan 1150 °C

Kesimpulan

Material elektroda CeNi_5 masih memungkinkan untuk disintesis dengan metode *solid state* menggunakan ball milling dilihat dari pembentukan fasa pada hasil uji XRD dimana terlihat mulai terbentuknya fasa serium nikel pada serbuk hasil proses *as milled*. Variasi temperatur kalsinasi berpengaruh terhadap material elektroda yang dihasilkan. Perbedaan ini disebabkan karena suatu perubahan fasa, dekomposisi senyawa organik, atau mungkin karena terjadi oksidasi. Terjadinya perubahan fasa ini dikarenakan adanya perlakuan *heat treatment* yaitu proses kalsinasi. Sehingga di dalam proses kalsinasi, perlu adanya perlakuan khusus seperti vakum untuk mencegah terbentuknya oksida sehingga fasa serium nikel dapat tumbuh dan lebih kristalin.

Daftar Pustaka



- Benedict, M, Pigford, T.H, And Levi, H.W. Nuclear Chemical Engineering. 2nd Edition. New York : Mc Graw-Hill Book Company . 1981
- Bingjian Zhao, Xionggang Lu, Qingdong Zhong, Chonghe Li, Shuanglin Chen. Direct Electrochemical Preparation of CeNi_5 and $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_5$ alloys from mixed oxides by SOM process. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 2996–3001.
- Del, R.M. "Batteries: fifty years of materials development", Elsevier Science B.V. *Solid State Ionics* 134 (2000) 139–158.
- Del, R.M, and D.A.J. Rand. Understanding Batteries. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry. 2001.
- D, Retno, dan Tim Puslitbang Teknologi Mineral dan Batubara Badan Litbang Energi dan Sumber Daya Mineral - Kementerian ESDM. *Potensi Pengembangan Rare Earth Elements (REE) Indonesia*. Dipresentasikan pada acara Focus Group Discussion Kementerian Perindustrian. Bandung. Juni, 2014.
- Hu, Wei-Kang., Roman V.Denys. Christopher C.Nwakwu. Thomas Holm, Jan Pieter Maehlen, Jan Ketil Solberg, Volodymyr A. Yartys. "Annealing effect on phase composition and electrochemical properties of the co-free La_2MgNi_9 anode for ni-metal hydride batteries". *Electrochimica Acta*, 96, (2013) 27– 33.
- Ismunandar., (2006), Padatan Oksida Logam: Struktur, Sintesis dan Sifat-Sifatnya, Institut Teknologi Bandung, Bandung.
- Joseph, B., B.Schiavo, G.D.Ali Staiti, B.R. Sekhar. An experimental investigation on the poor hydrogen sorption properties of nano-structured LaNi_5 prepared by ball-milling. *International Journal of Hydrogen Energy* 36, (2011) 7914 – 7919.
- Serdar Tan. Direct Synthesis Of Hydrogen Storage Alloys From Their Oxides. The Graduate School Of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University, PhD thesis, 2011.
- SimiclicÂ, M.V., M. ZdujicÂb, D.M. Jelovaca, and P.M. Rakin. "Hydrogen storage material based on LaNi_5 alloy produced by mechanical alloying". *Journal of Power Sources* 92, (2001) 250 - 254.
- Talaganis.B.A, M.R. Esquivel, G.Meyer. "Improvement of as-milled properties of mechanically alloyed LaNi_5 and application to hydrogen thermal compression". *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 11961 – 11968.
- Tadashi Shiotsuka, Kaoru Onoe, and Ayumu Yokoyama. "Effect of oxidation of LaNi_5 on Ni Dispersion". *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol.19 No.2. 1986.
- Xiaoping,Dong, Lu Fanxiu, Zhang Yanghuan, Yang Liying, Wang Xinlin. "Effect of annealing temperature on microstructure and electrochemical performance of $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{0.2}$ hydrogen storage electrode alloy". *Journal of Rare Earths* 26, (2008) 99-104.
- Qiushi Song, Qian Xu, Shuang Li, Yang Qi, Zhiqiang Ni, Kai Yu. Direct Electrolytic Preparation of $\text{RENi}_5\text{-xAl}_x$ (RE = La, Ce, Pr, and Nd) from Rare-Earth Oxides in Molten $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10 (2015) 175 – 184.



Lembar Tanya Jawab

Moderator : Rudi Firyanto (Universitas Tujuh Belas Agustus Semarang)
Notulen : Refsky Fitriono (UPN "Veteran" Yogyakarta)

1. Penanya : Rima Dewi Anggraeni (Universitas Gadjah Mada)
Pertanyaan : Apa keunggulan dari CeNi_5 ? Setelah ballmill apakah perlu dikalsinasi lagi?
Jawaban : Keunggulannya yaitu memiliki energy density yang tinggi sehingga lebih ringan dan safety, misal pada HP. Setelah ballmill perlu di kalsinasi lagi karena kalsinasi membentuk fase-fase yang diinginkan.
2. Penanya : Sawitri Kusuma Sari (Teknik Kimia UPN "Veteran" Yogyakarta)
Pertanyaan : Apa pengaruh suhu terhadap material elektroda yang dihasilkan terhadap kalsinasi?
Jawaban : Semakin tinggi suhu maka proses oksidasi semakin tinggi sehingga memerlukan optimasi. Pengaruh suhu menyebabkan fase yang terbentuk berbeda-beda.